

# MODEM: MODification chimique des polymères à l'Etat fondu et en Machine



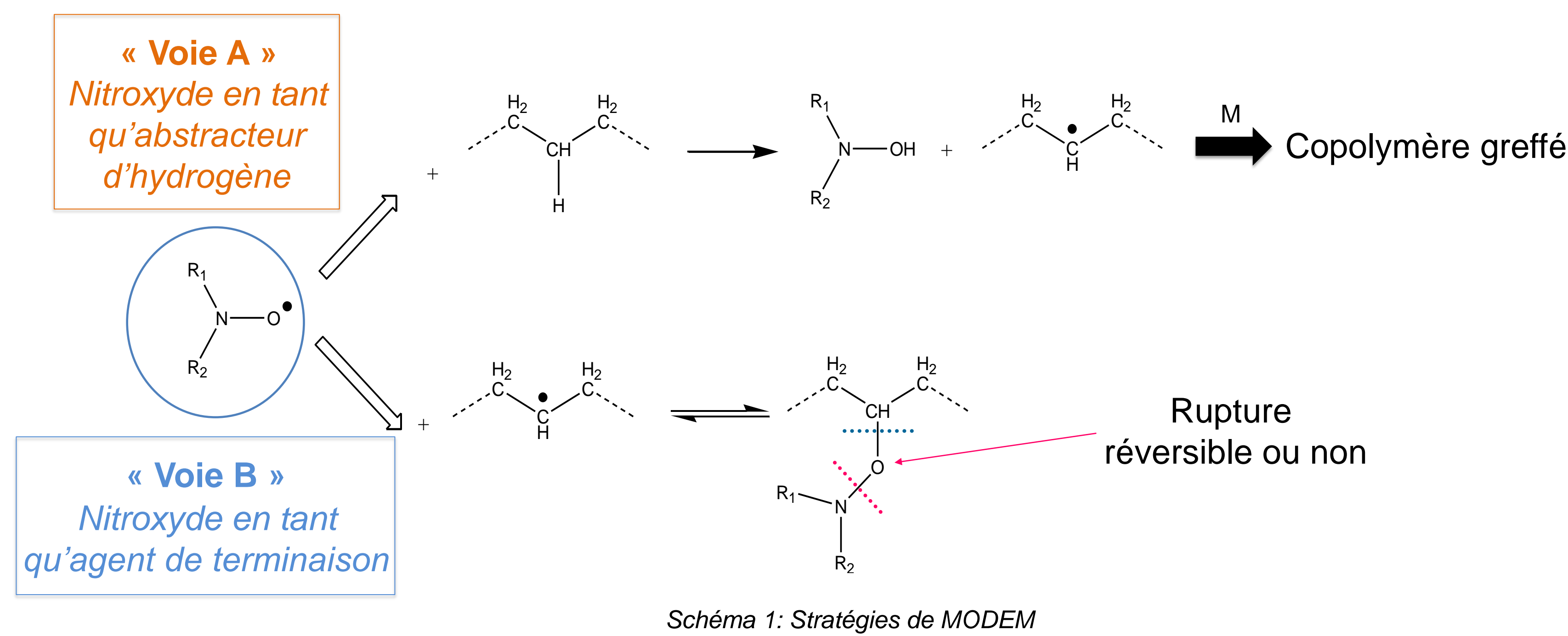
D. Bélékian, P. Chaumont, E. Beyou, P. Cassagnau  
IMP@LYON1, 69622 Villeurbanne, France

## Contexte et résultats marquants

### Contexte

Les procédés actuels de modification chimique des polyoléfines, en mélangeur interne type extrudeuse (procédé dit d'« extrusion réactive »), basés sur l'utilisation de réactifs radicalaires de type peroxyde, présentent certains avantages économiques et environnementaux. Leur grand intérêt de ce point de vue est de pouvoir travailler en l'absence de solvant. La réaction de « grafting from » débute par une réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène du radical alcoyle, issue de la décomposition thermique du peroxyde, sur la polyoléfine. Ensuite, l'espèce active générée sur la chaîne hydrocarbonée peut réagir avec un monomère tel que l'anhydride maléique pour former le copolymère greffé. Cependant ces procédés présentent aussi des inconvénients. En effet, les peroxydes [1,2] sont à la fois des abstraiteurs d'atome d'hydrogène (réaction souhaitée) mais sont également susceptibles de provoquer des réactions secondaires de scission intramolécule (cas des PP), de pontage/branchement inter chaîne (cas des PE) ou d'addition (et donc, si la modification chimique met en jeu un monomère, peuvent entraîner la formation parasite d'homopolymères). Les méthodes conventionnelles de modification chimique basées sur l'utilisation de réactifs de type peroxyde sont donc des processus très complexes et peu contrôlables, notamment en raison de la faible chimiosélectivité des centres radicalaires générés par la décomposition thermique des peroxydes.

Dans le cadre du projet MODEM, l'idée est de substituer les peroxydes par des radicaux nitroxy, généralement utilisés comme agent de terminaison réversible en « polymérisation radicalaire contrôlée ». La réaction que nous souhaitons favoriser pour les nitroxydes est la même que celle que l'on souhaite des composés peroxydiques, à savoir l'abstraction d'hydrogène, qui transforme irréversiblement le nitroxyde en hydroxylamine tout en créant sur la substance cible des sites radicalaires (qui pourront par exemple amorcer la réaction de greffage sans formation d'homopolymères). Globalement, le résultat est donc le même que celui de l'utilisation des peroxydes, avec la différence cruciale de l'absence de (certaines) réactions parasites, et notamment des additions et des terminaisons qui sont inévitables avec les peroxydes et qu'on espère négligeables avec les nitroxydes.



### Résultats: meilleur candidat voie A

Greffage d'AM sur du PEBD en présence d'acyle-PINO

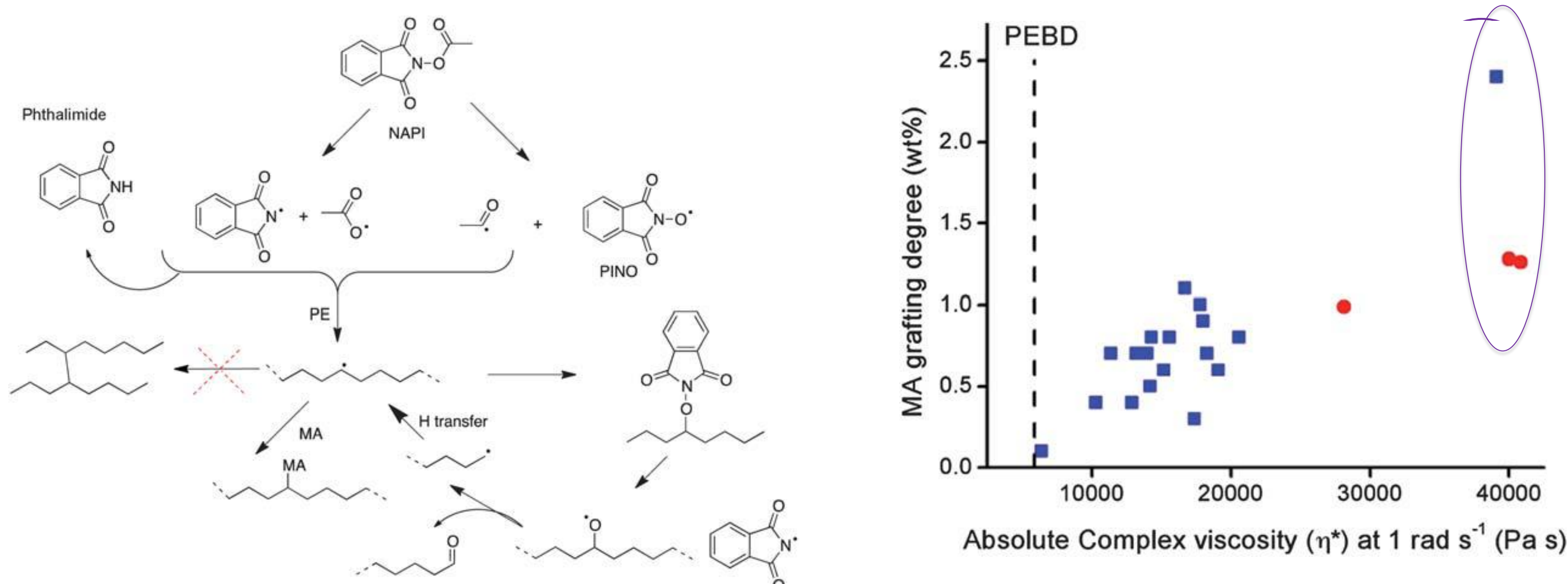


Schéma 2: Mécanisme supposé de greffage d'AM sur du PEBD en présence d'acyle-PINO (NAPI)

Pour une même modification rhéologique du PEBD, l'acyle-PINO permet d'obtenir un meilleur taux de greffage en AM que le peroxyde

### Résultats: meilleur candidat voie B

Greffage du TEMPO au cours d'une réaction peroxyde + PEBD

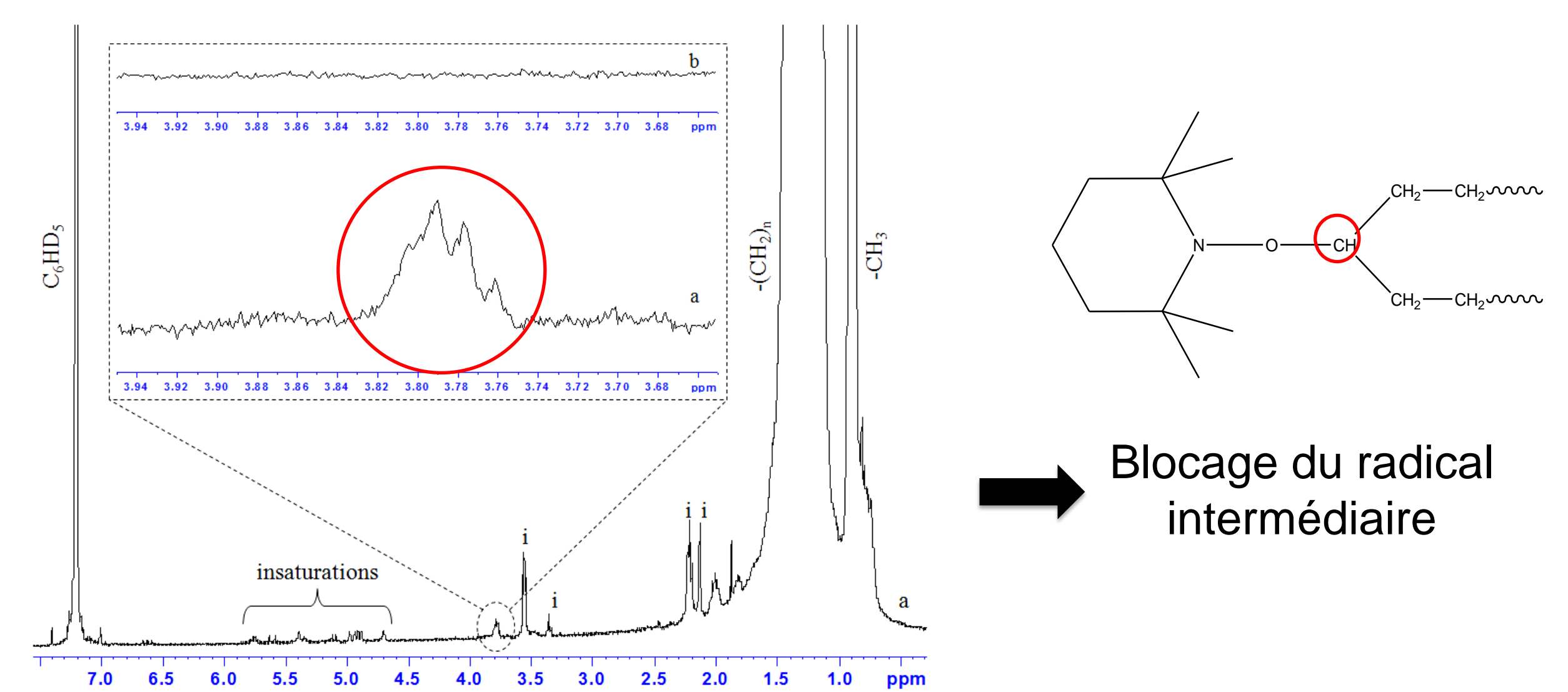


Figure 2: Spectres RMN 1H dans du TCE/C6D6 à 90°C

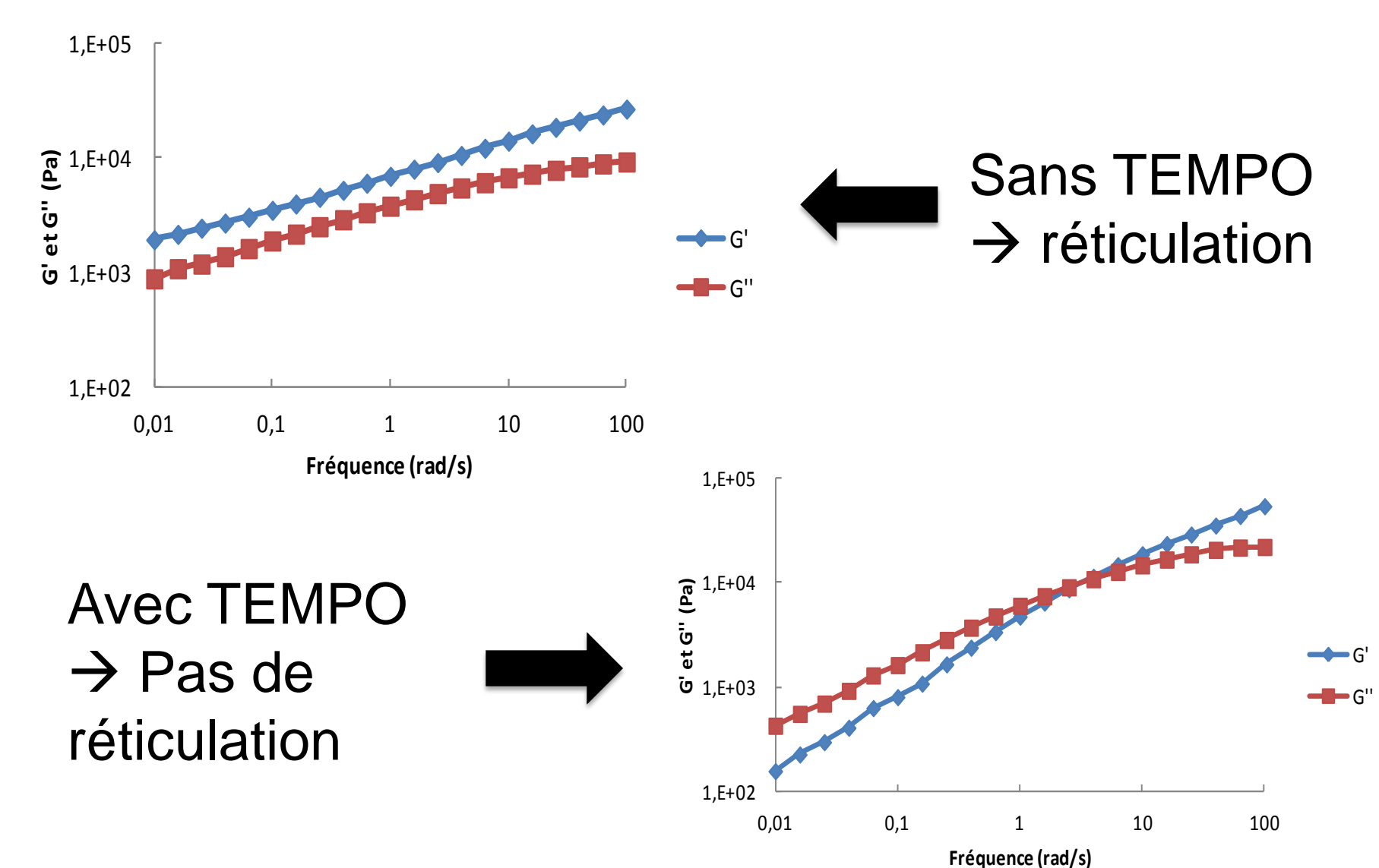


Figure 3: Balayages en fréquence à 160°C sous azote

Le TEMPO est un agent de terminaison

### Conclusions de MODEM

#### Peroxydes

- Substance peu stable
- Température du milieu réactionnel très élevée pour un peroxyde
- Inefficace sur certains polymères (PVDF)

#### Nitroxydes

- Substance plus stable
- Utilisable à la température du milieu réactionnel
- Efficace sur plus de polymères (PVDF)

### Perspectives

- L'utilisation de ce nouveau type d'abstracteur d'atome d'hydrogène pourrait ôter le verrou technologique qui ralentit la synthèse industrielle de nouveaux copolymères greffés (polycondensats greffés avec des polymères vinyliques et (meth)acryliques)

[1] M.K. Naqvi, M.S. Choudary, *J Macromol Sci Part C Rev Macromol Chem Phys*, C36, 601-629, 1996  
[2] T. Badel, E. Beyou, V. Bounor-legaré, P. Chaumont, J.J. Flat, A. Michel, *J. Polym. Sci, Part A*, 45, 5215-5226, 2007

### Production scientifique

#### Publications

- « N-Acetoxy-phthalimide (NAPI) as new H-abstracting agent at high temperature: application to the melt functionalization of polyethylene », Denis Bélékian, Philippe Cassagnau, Jean-Jacques Flat, Sébastien Quinébeche, Laurent Autissier, Denis Bertin, Didier Siri, Didier Gignes, Yohann Guillaneuf, Philippe Chaumont et Emmanuel Beyou, *Polymer Chemistry* 2013,4,2575
- « An original modification of PVDF involving nitroxides under mild conditions to synthesize graft copolymers », Livie Lienafa, Sophie Monge, Yohann Guillaneuf, Bruno Ameduri, Didier Siri, Didier Gignes, Jean-Jacques Robin, soumis à *Macromolecules* en avril 2013

#### Brevet

- « Procédé de greffage radicalaire de monomères insaturés sur des polymères fluorés », brevet déposé le 12 mars 2013, sous le numéro FR 13.52170

CONTACT :

belekian.denis@gmail.com

